

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09020703 A**(43) Date of publication of application: **21 . 01 . 97**

(51) Int. Cl

**C07C 31/20**  
**B01J 25/02**  
**C07C 29/10**  
**C07C 29/141**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **07172407**(22) Date of filing: **07 . 07 . 95**(71) Applicant: **mitsubishi gas chem co inc**

(72) Inventor: **MIYAUCHI TAKESHI**  
**SOMEYA MASAO**  
**KURATA HIROSHI**

**(54) PRODUCTION OF 1,3-PROPANEDIOL****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce 1,3-propanediol which is useful as a raw material of polyester by hydrogenating glycidaldehyde in the presence of a catalyst.

**SOLUTION:** The hydrogenation reaction of (A) glycidaldehyde is carried out in (B) an aqueous solution containing alcohols (preferably the alcohol

concentration is 15-80wt.% based on the reaction mixture and the alcohol is 1-10C mono-ol, diol car triol in the presence of (C) a nickel catalyst, preferably Raney nickel at pH7.7-9.8, preferably 8.7-9.7 to give this objective 1,3-propanediol. The component A is preferably in the form of an aqueous solution of glycidaldehyde containing  $\leq 3\%$  hydrogen peroxide remaining after epoxidation of acrolein with hydrogen peroxide in a weakly basic aqueous medium.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-20703

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 31/20		9155-4H	C 0 7 C 31/20	Z
B 0 1 J 25/02			B 0 1 J 25/02	X
C 0 7 C 29/10			C 0 7 C 29/10	
29/141			29/141	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-172407

(22) 出願日 平成7年(1995)7月7日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 宮内 雄

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学  
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 染谷 昌男

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学  
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 倉田 浩志

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学  
株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 1, 3-プロパンジオールの製法

(57) 【要約】

【目的】 グリシドアルデヒドから1, 3-プロパンジオールを高収率で製造する方法の提供。

【構成】 グリシドアルデヒドをアルコール類含有水溶液中でニッケル触媒の存在下、pH7.7からpH9.8で、水素添加反応を行う1, 3-プロパンジオールの製法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】グリシドアルデヒドをアルコール類含有水溶液中でニッケル触媒の存在下、pH 7.7 から pH 9.8 で、水素添加反応を行うことを特徴とする 1, 3-プロパンジオールの製造法。

【請求項 2】アルコールが炭素数 1 から 10 のモノアルコール、ジオールまたはトリオールである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】ニッケル触媒がラネーニッケルである請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】アルコール濃度が反応液にたいし 15 重量 % から 80 重量 % である請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】アクロレインを弱塩基性水溶液中で過酸化水素によりエポキシ化した、過酸化水素が 3 重量 % 以下の濃度で残存するグリシドアルデヒド溶液に、アルコール類を加え pH 7.7 から pH 8.7 で水素添加反応を行うことを特徴とする 1, 3-プロパンジオールの製造法。

【請求項 6】アクロレインをアルコール濃度 15 重量 % から 80 重量 %、pH 7.8 から pH 8.5 の弱塩基性水溶液中で過酸化水素によりエポキシ化した、過酸化水素が 3 重量 % 以下の濃度で残存するグリシドアルデヒド溶液を、ラネーニッケルを用いて水素添加反応を行うことを特徴とする 1, 3-プロパンジオールの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエステル原料として有用な 1, 3-プロパンジオールの合成法に関するものであり、更に詳しくはグリシドアルデヒドを触媒の存在下に水素により還元し 1, 3-プロパンジオールを合成する方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】1, 3-プロパンジオールを合成する方法はグリセリン原料、エチレンオキサイドを用いるヒドロホルミル化法、アクロレインを水和し 3-ヒドロキシプロパナールを還元する方法等が知られている。そのほかにクロル化合物やニトロ化合物を経由する方法も知られている。グリセリンを原料とする方法は Appl. Environ. Microbiol. 1987, Vol. 53, P. 639 等微生物（酵素）を用いるものや、USP 4, 642, 394 の様に合成ガスを同時に用いるものもある。エチレンオキサイドを用いるヒドロホルミル化法としては USP 4, 873, 378, USP 4, 873, 378, EP-A 0257967, USP 5, 053, 562, EP-A 0455261, USP 5, 030, 766 等がある。アクロレインの水和では USP 5, 093, 537, 特開平 3-135932 号、特開平 4-300844 号、特開平 5-279285 号等が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】グリセリン原料の微生物利用法は、反応液濃度、反応速度、選択性などが工業的レベルに至っていない。合成ガスと同時に反応する方法は反応条件が厳しく、生成物の選択性が良くないため実用的でない。アクロレインの水和反応を経由する方法は、反応転化率を高くする事が出来ず、反応率を高めると選択率が低下する欠点がある。またイオン交換体を用いる特開平 3-13592 号、特開平 4-300844 号はイオン交換樹脂が劣化する欠点がある。特開平 5-279285 号はアクロレインの転化率が低く、毎回触媒を蒸留除去する必要がある等の欠点がある。本発明はこれらの問題点を克服した製法の提供にある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは各種の原料についてその選択性と反応効率を検討した結果、グリシドアルデヒドをアルコール類含有水溶液中弱塩基性で、ニッケル触媒の存在下に水素添加すると、1, 3-プロパンジオールが収率良く生成することを見だし本発明を完成した。本発明の原料であるグリシドアルデヒドは各種エポキシ化触媒の存在下あるいは不存在下に過酸化水素または過酸等の過酸化物によりアクロレインをエポキシ化して得ることが出来る。本発明はこの様にして得られるグリシドアルデヒドをアルコール類含有水溶液中弱塩基性で、ニッケル触媒の存在下に水素添加する事により、高収率で 1, 3-プロパンジオールを製造することに関する。

【0005】本発明において用いられる触媒はニッケルである。ニッケルは各種の形態で用いられる。ラネーニッケル、各種単体に担持し、あるいは均一触媒として用いる事もできる。特にラネーニッケルは反応速度、選択率の面で優れている。更に、ラネーニッケル中にモリブデンが微量含有されていると、水素添加時の収率が向上し、触媒寿命も良好である。パラジウムのような他の VI II 属系や銅系の一般的な水添触媒を用いると、反応速度が遅かったり、1, 2-プロパンジオールの生成が多かったりして、実用的ではない。

【0006】触媒以外の反応条件について好適な条件を以下に述べる。グリシドアルデヒドの水素添加反応は溶液 pH に大きく影響される。その原因の一つはグリシドアルデヒドが強い酸性または強い塩基性の条件下では加水分解を受けるためである。従って良好な反応収率を得るための反応液の pH は 7.7 から 9.8 であるが、他の要因との関係から好ましくは 8.7 から 9.7 である。この条件下で水素添加反応は選択性良く実施できる。

【0007】通常反応は 0℃ から 80℃ の範囲で行なうが、好ましくは 20℃ から 70℃、更に好ましくは 30℃ から 60℃ の範囲が推奨される。あまり高い反応温度ではグリシドアルデヒドのエポキシ基が分解し収率が低下する。反応水素圧力は反応の速度には影響を及ぼす

が、反応の進路を変えるわけではないので、実用的な反応速度となるような範囲にあれば差し支えないが、装置費、反応の管理等の面から、0.02MPaから15MPa、更に好適には0.05から10MPaが選択される。

【0008】原料グリシドアルデヒドは先に述べたように、アクロレインのエポキシ化により製造できるが、この際アクロレインよりも過酸化水素が過剰の時に高収率が得られることが知られている。従って、グリシドアルデヒドの反応液は過酸化物を含有していることが多い。ところが、過酸化水素を含有している場合、生成したグリシドアルデヒドが更に酸化されグリシド酸になるなど収率の低下を引き起こすばかりでなく、水素添加反応の触媒ニッケルを失活させる欠点がある。また、残存する過酸化水素を各種触媒で分解して反応に供する事は可能であるが、この際グリシドアルデヒドが分解し収率低下を引き起こす。しかしながら、過酸化水素の濃度が3重量%以下であればアルコール類がある割合で反応液中に存在するとニッケル触媒の失活が防げる他、比較的塩基性の低い溶液中でも速い速度で水素添加反応が行えるため、グリシドアルデヒドが安定で、水素添加反応が高収率で行なえる事が本発明者らにより見いだされ、アルコールを反応の制御に利用する本発明が考案されるに至った。すなわち、アルコールは主として触媒劣化の抑制に関与しており、濃度が低すぎると触媒の劣化抑制に効果がないため反応液中の15重量%以上あることが必要であるが、触媒に実用的な寿命をもたせるには20重量%以上であることが好ましい。また、反応の誘導期の短縮化等の面からは、更に好ましくは30重量%が選択される。しかし、80重量%を越える割合では反応液pHの安定的コントロールに難が生じるため、それ以上の濃度では通常用いられない。

【0009】水素添加されるグリシルアルデヒドは一定の純度水準にあれば特に制限は無いが、アクロレインを過酸化水素でエポキシ化するのが最も実用的である。その場合、通常弱塩基性水溶液中で過酸化水素をアクロレインの1から1.2倍と若干過剰に使うが、この範囲で用いてグリシドアルデヒドの収率が70から80%程度以上となっていれば反応原料として問題なく使用できる。使用されるアルコールの種類としては炭素数1~10のアルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール類、シクロヘキサノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、グリセリン等が挙げられる。中でも、メタノール、1,3-プロパンジオール等の炭素数4以下のアルコールが推奨される。反応は回分式でも連続でも行うことが出来る。連続式の場合固定床でも流動床でも差し支えない。次に実施例及び比較例に依って本発明を更に詳しく説明

するが、本発明は以下の実施例に依って限定されるものではない。

【0010】

【実施例】

実施例1

攪拌機、温度計、pHメーターを取り付けた200ml反応フラスコに60%過酸化水素水2g、イオン交換水30gと酢酸2.4gに水酸化ナトリウムを加えpHを7.9に調整した。次に60%過酸化水素水22gと90%アクロレイン24gを1.5時間かけて滴下した。反応中pHは7.9~8.1に維持する様に水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。反応温度は20℃に維持した。滴下終了後0.5時間反応を継続した。反応終了後分析の結果アクロレイン基準81%でグリシドアルデヒドが生成していた。反応液中のグリシドアルデヒドの濃度は19.8%であった。

【0011】実施例2

実施例1の一部を減圧蒸留、塩析、抽出、乾燥、精留の手段で精製することにより、ガスクロマトグラフィー純度99.5%以上のグリシドアルデヒドが得られた。この精製グリシルアルデヒド5.6gをメタノール20gを含有する水酸化ナトリウム水溶液(pH9.3)40g、ラネーニッケル2.0gと共に耐圧容器に仕込んだ。窒素置換、水素置換の後に水素圧を2.0MPaとして攪拌を開始し、温度を45℃まで徐々に昇温した。1.5時間後に反応を終了し、触媒を濾別して生成物をガスクロマトグラフィーで定量したところ、5.80gの1,3-プロパンジオールが生成していた。これはグリシドアルデヒド基準で98%以上の収率である。

【0012】実施例3

実施例1と全く同じ条件で合成したグリシドアルデヒド水溶液20gにプロピレングリコール20gを加え(この時、含有されたグリシドアルデヒドの総量は3.96gであった。また、残存過酸化水素濃度は2.4重量%であった。)、ラネーニッケル0.6gと共に耐圧容器に入れた。窒素置換、水素置換後水素圧を1.5MPaとして攪拌を開始した。反応温度は20℃から徐々に40℃に昇温した。2時間後冷却、脱圧し反応液を分析した結果、グリシドアルデヒドは100%反応し残存せず、1,3-プロパンジオール3.8gが生成していた。これはグリシドアルデヒド基準収率91%に相当する。

【0013】比較例1

実施例3で合成したグリシドアルデヒド水溶液20mlをpH7に調整した他は実施例3と同様に反応を行なった。分析の結果、26%のグリシドアルデヒドが残存し、3-ヒドロキシプロパノールがグリシドアルデヒド基準15%で生成していたが、1,3-プロパンジオールは生成しなかった。

【0014】比較例2

グリシドアルデヒド水溶液を pH 10 に調製し他は比較例 1 と同様に反応を行なった。分析の結果グリシドアルデヒド 11 % 分が残存していたが、3-ヒドロキシプロパナールも 1, 3-プロパンジオールも生成していなかった。

#### 【0015】比較例 3

実施例 3 で合成したグリシドアルデヒド水溶液を二酸化マンガン処理し過酸化水素を分解した。この時グリシドアルデヒド濃度は 14 % に低下していた。この溶液をアルコールを入れなかったこと、反応時間を 5 時間に延ばした以外は実施例 3 と同様に反応した。分析の結果 1, 3-プロパンジオールがグリシドアルデヒド基準 19 % 収率で生成していた。

#### 【0016】実施例 4

プロピレングリコールの代わりにメタノールを用いた他は実施例 3 と同様に反応した。分析の結果 1, 3-プロパンジオールがグリシドアルデヒド基準 94 % で生成していた。

#### 【0017】実施例 5

攪拌機、温度計、pH メーターを取り付けた 200 ml 反応フラスコに 60 % 過酸化水素水 1 g、イオン交換水 19 g メタノール 19 g と酢酸 1.2 g に水酸化ナトリ

ウムを加え pH を 7.9 に調整した。次に 60 % 過酸化水素水 11 g と 90 % アクロレイン 12 g を 1.5 時間かけて滴下した。反応中 pH は 7.9 ~ 8.1 に維持する様に水酸化ナトリウムの水メタノール溶液 (重量比 50/50) を滴下した。反応温度は 20℃ に維持した。滴下終了後 0.5 時間反応を継続した。反応終了後分析の結果アクロレイン基準 80 % でグリシドアルデヒドが生成していた。反応液中のグリシドアルデヒドの濃度は 13.5 % であった。この反応液を 20 g 採って、ラネーニッケル 0.6 g を加え、水素分圧 0.2 MPa で水素添加反応を 2 時間行なった。反応終了後分析したところ、グリシドアルデヒド基準 95 % で 1, 3-プロパンジオールが生成していた。

#### 【0018】比較例 4

ラネーニッケルにかえ、種々のパラジウム系触媒を用いて実施例 2 と同様のことを試みたが、反応が全く進行しないか、1, 2-プロパンジオール等の目的外生成物の生成収率が高いかの何れかであった。

#### 【0019】

【発明の効果】本発明によれば、グリシドアルデヒドから 1, 3-プロパンジオールを高収率で製造することができる。